

УДК 530

ФИЗИКА

А. О. Меликян, С. М. Саякян

Вычисление температуры плавления ГЦК решетки в  
 высокотемпературном приближении

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 1/II 1987)

Вычисление термодинамических величин для кристаллов из первых принципов—задача, вызывающая интерес на протяжении многих лет. Основные сложности, возникающие при этом, во-первых, определение спектра колебаний кристалла, во-вторых, учет ангармонизма межатомного взаимодействия. В настоящей работе в квазигармоническом приближении <sup>(1,2)</sup> и в высокотемпературном пределе найдена свободная энергия кристалла как функция объема. Сделанные допущения позволяют избежать при этом вычисления спектра колебаний.

Исходное выражение для свободной энергии  $F$  имеет вид ( $\hbar=1$ ,  $k=1$ )

$$F = F_0 + T \sum_{\vec{k}, j} \ln \frac{\omega_{\vec{k}, j}}{T}, \quad (1)$$

где  $\omega_{\vec{k}, j}$ —частоты нормальных колебаний ( $\omega_{\vec{k}, j}^2$  есть собственное значение динамической матрицы, зависящее от постоянных решетки),  $\vec{k}$ —волновой вектор,  $j$  нумерует ветви колебаний, а

$$F_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} U_{\alpha\beta}, \quad (2)$$

где  $U$ —потенциал парного взаимодействия. Преобразуем член с логарифмом в формуле (1)

$$\sum_{\vec{k}, j} \ln \omega_{\vec{k}, j} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, j} \ln \omega_{\vec{k}, j}^2 = \frac{1}{2} \ln \prod_{\vec{k}, j} \omega_{\vec{k}, j}^2 = \frac{1}{2} \ln D, \quad (3)$$

где  $D$ —детерминант динамической матрицы. Для свободной энергии получаем

$$F = F_0 + \frac{T}{2} \ln D - 3NT \ln T, \quad (4)$$

здесь  $N$ —число атомов в кристалле. Как видно из (2), для нахождения свободной энергии достаточно вычислить  $D$ . Это нетрудно сделать, если заметить, что в представлении блоховских волн динамичес-

кая матрица приобретает блочную структуру, следовательно детерминант факторизуется:

$$D = \prod_{\vec{k}, j} \omega_{\vec{k}, j}^2 = \prod_{\vec{k}} \prod_j \omega_{\vec{k}, j}^2 = \prod_{\vec{k}} D_{\vec{k}}.$$

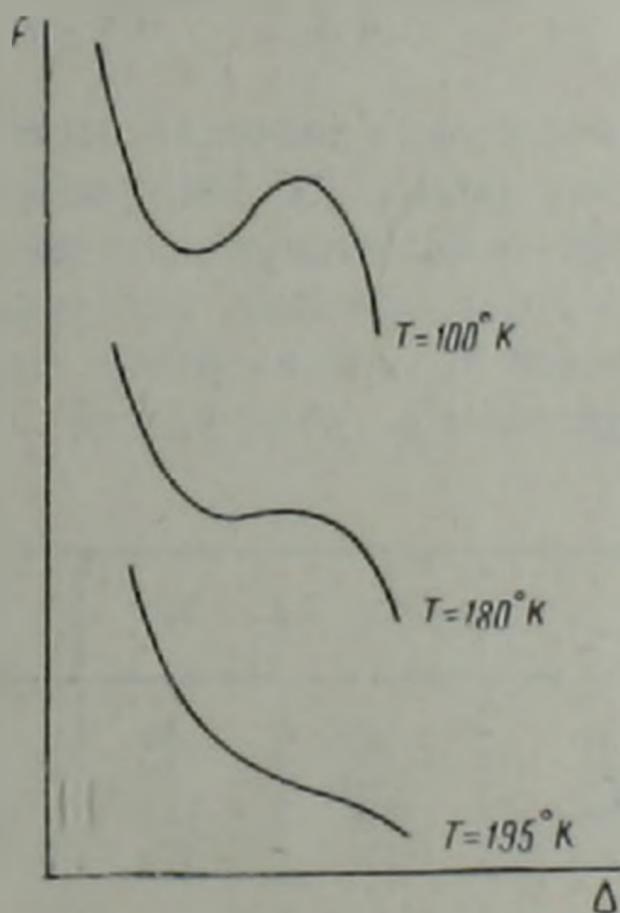
Для ГЦК решетки блок  $D_{\vec{k}, \mu\nu}$  динамической матрицы имеет вид (2)

$$D_{\vec{k}, \mu\nu} = \sum_{\vec{R}} \sin^2 \frac{\vec{k}\vec{R}}{2} \left( A\delta_{\mu\nu} + B \frac{R_\mu R_\nu}{R^2} \right), \quad (5)$$

где  $A = 2dU/RdR$ ,  $B = 2d^2U/dR^2 - A$ ,  $\vec{R}$  — радиус-вектор, соединяющий какой-либо атом с соседями,  $R_\mu$  — его компоненты. Таким образом, получаем

$$F = F_0 + \frac{T}{2} \sum_{\vec{k}} \ln D_{\vec{k}} - 3NT \ln T. \quad (6)$$

Как в квазигармоническом приближении, так и в приближении самосогласованных фононов зависимость свободной энергии от объема качественно совпадает с кривой на рисунке (2,4). С ростом температуры экстремумы сближаются, и при  $T = T_c$  свободная энергия



Зависимость свободной энергии ксенона от постоянной ГЦК решетки при различных температурах

становится монотонно убывающей функцией объема. Так как при этом  $\partial F/\partial V < 0$ , то система будет устойчивой только при наличии внешнего давления, что можно интерпретировать как переход в жидкое состояние. Конечно, надо иметь в виду, что выражение (4) справедливо только при  $T < T_c$ .

Покажем, что при  $T \rightarrow T_c$  свободная энергия имеет особенность. При достаточно малых  $T_c - T$  функцию  $F(V)$  можно аппроксимировать кубической параболой

$$F = \frac{a(T)}{3} (V_0 - V)^3 + b(T)(V_0 - V) + c(T), \quad (7)$$

где  $V_0$ —точка перегиба. Из уравнения состояния  $\partial F/\partial V = -p$ , где  $p$ —давление, находим

$$V(T, p) = V_0 - \sqrt{p - b(T)}. \quad (8)$$

Слияние экстремумов происходит, когда подкоренное выражение обращается в нуль, значит  $b(T_c) = p$ . При фиксированном  $p$  разность  $p - b(T)$  обращается в нуль по линейному закону, т. е.  $p - b(T) \sim T_c - T$ , откуда

$$\frac{\partial V}{\partial p} \sim (T_c - T)^{-\frac{1}{2}}, \quad \frac{\partial F}{\partial T} \sim (T_c - T)^{-\frac{1}{2}}, \quad (9)$$

Рассчитаем  $T_c$  для инертных газов, выбрав для описания меж-атомного взаимодействия потенциал Ленарда—Джонса. Для ГЦК решетки при учете дальнего действия имеем (5)

$$\frac{F_0}{N} = 2\varepsilon \left[ 12,13 \left( \frac{\sigma}{\Delta} \right)^{12} - 14,15 \left( \frac{\sigma}{\Delta} \right)^6 \right], \quad (10)$$

где  $\Delta$ —постоянная решетки, а значения параметров  $\varepsilon$  и  $\sigma$  для различных инертных газов даны в (6). При расчете величин мы ограничились первыми двумя координационными сферами. На рисунке приведены кривые  $F(V)$  для ксенона, полученные из формулы (4) с помощью ЭВМ. Значения  $T_c$  для инертных газов, полученные на основе формулы (4), сведены в таблицу, где для сравнения наряду

	$T_\varepsilon$	$T_c$	$T_p$
Ne	25	30	72
Ar	83	100	380
Kr	116	137	450
Xe	161	195	760

$T_\varepsilon$ —экспериментальное значение температуры плавления;  $T_c$ —температура исчезновения минимума свободной энергии;  $T_p$ —температура, вычисленная в работе (4)

с экспериментальными приведены также теоретические значения из работы (4) (все при нулевом давлении).

Авторы благодарят М. Л. Тер-Микаеляна за обсуждение и А. С. Арутюняна за помощь при выполнении численных расчетов.

Институт физических исследований  
Академии наук Армянской ССР

Քվազիհարմոնիկ մոտավորության շրջանակներում նկե ցանցի  
հալման ջերմաստիճանի հաշվարկ

Շրջանցելով սպեկտրը գտնելու պրոցեսիւրան, քվազիհարմոնիկ մոտա-  
վորութեամբ հաշվարկված է նկե բյուրեղի ազատ էներգիան: Որպես մոդել  
վերցված է իներտ գազի բյուրեղային կառուցվածքը: Հաշվարկի արդյունքը  
բավականաչափ լավ համընկնում է էքսպերիմենտալ տվյալների հետ:

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

<sup>1</sup> Г. Лейбфрид, В. Людвиг, Теория ангармонических эффектов в кристаллах, ИЛ, М., 1963 <sup>2</sup> А. О. Меликян, С. М. Суакян, ФТТ, т. 28, № 11 (1987) <sup>3</sup> Н. А. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела, Мир, М., 1978. <sup>4</sup> L. M. Moleco, H. R. Glyed, Phys. Rev, B 27, № 10 (1983). <sup>5</sup> J. E. Lennard-Jones, A. Ingham, Proc. Roy. Soc. (London), A 107, № 636 (1925). <sup>6</sup> А. А. Ридциг, В. М. Смирнов, Параметры атомов и атомных ионов, Атомиздат, М., 1986.